

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004181

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-081810
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 1 8 1 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

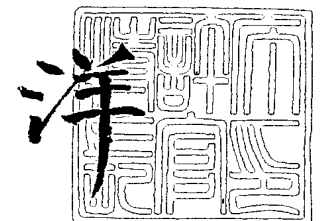
J P 2 0 0 4 - 0 8 1 8 1 0

出 願 人
Applicant(s): 東洋化成工業株式会社
住化武田農薬株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



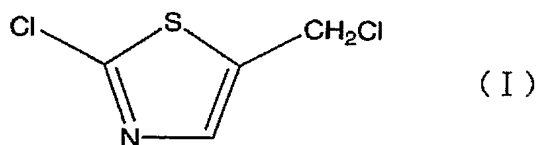
【書類名】 特許願
【整理番号】 T40J1347
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D277/32
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社内
 【氏名】 大賀 俊一
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社内
 【氏名】 小福田 徹
【特許出願人】
 【識別番号】 000222554
 【氏名又は名称】 東洋化成工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077012
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩谷 龍
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066372
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



で表される 2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製する方法であって、該蒸留に先立ち該粗生成物を低級アルコールで処理することを特徴とする精製方法。

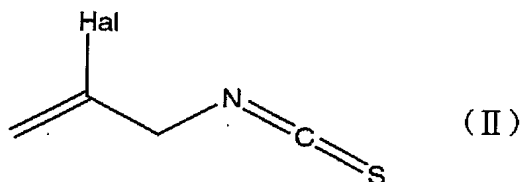
【請求項 2】

低級アルコールでの処理を、2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物に低級アルコールを添加し、攪拌して行う請求項 1 記載の精製方法。

【請求項 3】

2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物が、一般式 (II) :

【化 2】



(式中、H a l は塩素原子または臭素原子を示す。) で表される 2-ハロゲノアリルインチオシアネートを溶媒の存在下に塩素化剤と反応させて得られる反応液、または該反応液から溶媒を留去して得られる残渣である請求項 1 または 2 記載の精製方法。

【請求項 4】

2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物が反応液から溶媒を留去して得られる残渣である請求項 3 記載の精製方法。

【請求項 5】

低級アルコールがメタノールである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の精製方法。

【請求項 6】

H a l が塩素原子である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の精製方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの新規な精製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾール（以下CCTと省略することがある）は、殺虫剤のような生物学的活性化合物の製造のための中間体として重要な化合物である（特許文献1参照）。また、CCTの製造方法の代表的なものとして、イソチオシアン酸2-クロロアリル（すなわち、2-クロロアリルイソチオシアネート）を塩素化剤と反応させる方法が知られている（特許文献2参照）。そして、該方法により生成した粗CCTを精製する方法としては、従来、以下のような方法が知られている。

【0003】

上記特許文献2には、混在する不純物を分解する前処理法を実施することなく単に減圧蒸留する方法などが記載されている。この方法は、混在する不純物が、CCTと共沸するために、高純度でCCTを得るためには還流比を設ける必要があるという設備的、時間的な配慮が必要である。即ち、還流比を設けずに全留出条件で蒸留した場合は、共沸する不純物の含量を抑制することが難しいという問題がある。さらに還流比を設けずに全留出条件で蒸留した場合は、共沸する不純物の融点が高いために蒸留設備の系内で凝縮し、設備配管中で不純物が固着することにより設備に対する腐食を助長するという問題を抱えている。一方で還流比を設けて不純物の混入を抑制しても、蒸留時間が長くなり、CCTの熱安定性が低いために、その蒸留回収率は低くなってしまうという問題がある。当然ながら1バッチ当たりの仕込み量が増える程、この傾向は強くなる。

【0004】

上記精製法の問題点を解決するために、特許文献3には、粗CCTを有機溶媒を用いて再結晶する方法が提案されている。しかしながら、この方法は、結晶化のための溶媒を大量に使用する必要が生じるので、結果として原料費が高価になる。さらに結晶を分離するために濾過器などの設備や、濾液の処理設備が必要となるため、設備費がかさむ。さらに得られた結晶の融点が30℃であることから、結晶化した後に結晶を分離する時の濾過温度を制御するための設備が必要となるため、設備費がさらにかさみ、処理操作が複雑になる。さらには得られた結晶が悪臭や眼・皮膚刺激性などの有害な特性を持つ事から、濾布の張替え作業などが定期的に必要となる濾過器の使用は好ましくない。したがって、再結晶することによる精製方法は、工業的に必ずしも優れた精製方法とは言い難い。

【0005】

上記のような状況下、より安価に、作業操作性が良く、高純度に、かつ高い回収率でCCTを精製する方法が求められている。

【0006】

【特許文献1】 特開平3-157308号公報

【特許文献2】 特開平4-234864号公報

【特許文献3】 特開平9-316062号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、工業的实施に適したCCTの新規精製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製するに際して、蒸留前に、該粗生成

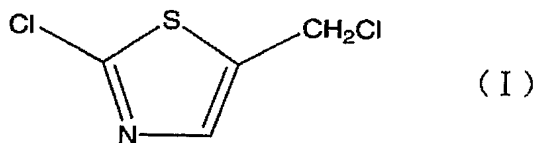
物を低級アルコールで処理することにより、蒸留時に還流比を特に設定しなくても、また特別の蒸留設備を使用しなくても、高い純度の C C T を高い収率で精製できるという全く新規な知見を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、

[1] 式 (I) :

【化1】

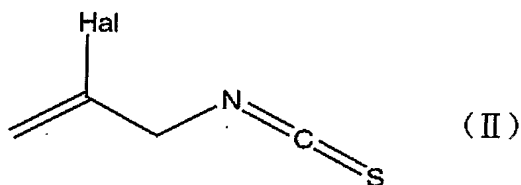


で表される 2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製する方法であって、該蒸留に先立ち該粗生成物を低級アルコールで処理することを特徴とする精製方法、

[2] 低級アルコールでの処理を、2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物に低級アルコールを添加し、攪拌して行う前記 [1] 記載の精製方法、

[3] 2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物が、一般式 (II) :

【化2】



(式中、H a l は塩素原子または臭素原子を示す。) で表される 2-ハロゲノアリルイソチオシアネートを溶媒の存在下に塩素化剤と反応させて得られる反応液、または該反応液から溶媒を留去して得られる残渣である前記 [1] または [2] 記載の精製方法、

[4] 2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物が反応液から溶媒を留去して得られる残渣である前記 [3] 記載の精製方法、

[5] 低級アルコールがメタノールである前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の精製方法、および

[6] H a l が塩素原子である前記 [3] ~ [5] のいずれかに記載の精製方法、である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の精製方法によれば、簡便な設備で、作業操作性の良好な条件で、短時間に粗 C C T を精製でき、かつ純度の高い C C T を収率よく取得することができる。

【0011】

さらに、具体的に説明すれば、驚くべきことに本発明の精製方法は、C C T に混在する不純物を、蒸留時に共沸しない化合物へ変換することができるため、従来は不純物の分離を目的としていた還流比を設定することなく、蒸留することができる。さらに共沸する不純物が混在しなくなったことにより、蒸留後の C C T に含まれる不純物含量は格段に低減する。即ち純度の高い C C T を良好な蒸留回収率で取得することができる。

【0012】

それ故、本発明の精製方法は、共沸する混在物を分離するための還流比の設定を必要とすることなく実施できるので、精留塔や凝縮器等の還流配管に対する設備費用を低減することが可能である。また、還流比の設定を必要とすることなく実施することで、より短時間で高純度の C C T を得ることができる。混在する不純物を分解する前処理法を実施す

ることなく、単に減圧蒸留する場合の精製方法において、還流比を設けずに全留出条件で蒸留した場合に、CCTと共沸していた不純物が蒸留設備の系内で凝縮し、設備配管中で不純物が固着する事により設備に対する腐食を助長するという問題は解消される。さらに、本発明の精製方法は、再結晶法で必要な大量の溶媒を使用しないで実施することができ、さらに、濾過器などの固液を分離するための設備を必要としないで実施することができるという利点を持つ。本発明の精製法は、上記したように少量スケールでももちろん従来法に比べて有利な精製法であるが、仕込み量が大量になればなるほど格段に効果を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の精製方法が適用できる、CCTの粗生成物は特に制限されないが、好ましくは、上記式 (II) で示される 2-ハロゲノアリルイソチオシアネートを溶媒の存在下に塩素化剤と反応させて得られる粗CCTが好ましい。上記式 (II) で示される化合物と塩素化剤との反応は、例えば特開平 4-234864 号公報、特開 2002-255948 号公報などに記載の方法に従って実施される。ここに用いられる塩素化剤とは、塩素および反応条件下に塩素を放出する化合物（例えば、塩化スルフリル、ホスゲンなど）をいう。また、溶媒としては、特に限定されないが、例えばトルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素、アセトニトリルなどが挙げられる。

【0014】

粗生成物からの精製は、粗生成物を低級アルコールで処理した後蒸留することにより実施され、低級アルコールでの処理は粗生成物に低級アルコールを添加し、攪拌することにより好適に実施できる。

【0015】

本発明で使用される低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブタノール、第 2 級ブタノール、第 3 級ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の炭素数 1~6 のアルコールが挙げられ、特にメタノールが好ましい。

【0016】

低級アルコールの添加量は、出発原料 2-ハロゲノアリルイソチオシアネート 1 重量部に対して、0.001~1 重量部、好ましくは 0.01~0.1 重量部、特に好ましくは 0.01~0.05 重量部である。

【0017】

低級アルコールの添加時期は、出発原料 2-ハロゲノアリルイソチオシアネートと塩素化剤を混合して反応を終了させ、CCTが生成した後であれば、減圧留去などの方法で反応溶媒を分離する前でも後でもよい。具体的には CCTが生成した反応後に低級アルコールを添加してもよく、あるいは CCTが生成した反応後に反応混合物を減圧下に濃縮して反応溶媒を留去した後の濃縮残渣に低級アルコールを添加してもよい。工業的実施の観点からは反応溶媒を回収した後に低級アルコールを添加する方法が、反応溶媒を再利用できるという優れた特徴を持つ。低級アルコールを添加後、混合物を攪拌する。

【0018】

低級アルコールを添加する時の温度、及び添加した後の攪拌温度は、比較的広い範囲で変えることができる。一般に、これらの添加、攪拌温度は 0℃~100℃、好ましくは 10℃~80℃、より好ましくは 20~60℃である。低級アルコール添加後の攪拌時間は通常 10 分から 4 時間、好ましくは 30 分~2 時間である。

【0019】

また、低級アルコール処理は、減圧もしくは加圧下で実施できるが、通常大気圧下で実施される。

【0020】

低級アルコール処理後の蒸留は、低沸点成分を初留分として分画した後、還流を伴わな

い全留出条件で分留すればよく、これにより CCT を主留分として取得することができる。蒸留は CCT 及び蒸留残渣が熱分解しない温度範囲で行う。具体的には、蒸留は、蒸留缶内温度が 200℃以下、好ましくは 124℃以下で実施される。また、蒸留は、缶内の圧力が 10 kPa 以下、好ましくは 3 kPa 以下で実施される。

【実施例】**【0021】**

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0022】**(実施例 1)**

2-クロロアリルイソチオシアネート 1022 kg とトルエン 1298 kg を混合し、混合物を 45℃に加熱し、これに塩化スルフリル 1095 kg を 3 時間で滴下した。45℃で 2 時間、さらに 80℃で 1 時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン 1169 kg を留去、回収した。濃縮残渣を 39℃に冷却後、メタノール 22 kg を加えた。60℃で 1 時間攪拌後に、初留 128 kg を分留し、さらに減圧蒸留（主留時の還流比が 0 の全留出条件、缶内圧力 1.0～0.7 kPa、トップ温度 71～95℃）を 18 時間行うことにより、純度 98.3% の CCT を 956 kg 得た（収率 78%）。

【0023】**(実施例 2)**

2-クロロアリルイソチオシアネート 1000 kg とトルエン 1297 kg を混合し、混合物を 45℃に加熱し、これに塩化スルフリル 1071 kg を 3 時間で滴下して加えた。45℃で 2 時間、さらに 80℃で 1 時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン 1169 kg を留去、回収した。濃縮残渣を 38℃に冷却後、メタノール 22 kg を加えた。60℃で 1 時間攪拌後に、初留 120 kg を分留し、さらに減圧蒸留（主留時の還流比が 0 の全留出条件、缶内圧力 0.5～1.6 kPa、トップ温度 72～91℃）を 18 時間行うことにより、純度 98.3% の CCT を 970 kg 得た（収率 81%）。

【0024】**(比較例 1)**

2-クロロアリルイソチオシアネート 1066 kg とトルエン 1297 kg を混合し、混合物を 45℃に加熱し、これに塩化スルフリル 1131 kg を 3 時間で滴下して加えた。45℃で 2 時間、さらに 80℃で 1 時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン 1170 kg を留去、回収した。濃縮残渣から初留 101 kg を分留し、さらに減圧蒸留（主留時の還流比が 0 の全留出条件、缶内圧力 0.8～1.3 kPa、トップ温度 71～88℃）を 23 時間行うことにより、純度 91.4% の CCT を 964 kg 得た（収率 70%）。

【0025】**(比較例 2)**

2-クロロアリルイソチオシアネート 1021 kg とトルエン 1296 kg を混合し、混合物を 45℃に加熱し、これに塩化スルフリル 1092 kg を 3 時間で滴下して加えた。45℃で 2 時間、さらに 80℃で 1 時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン 1114 kg を留去、回収した。濃縮残渣から初留 82 kg を分留し、さらに減圧蒸留（主留時の還流比を（還流量/留去量）=（前半 25/120）→（後半 70/70）の精製条件、缶内圧力 1.1～1.5 kPa、トップ温度 80～90℃）を 45 時間行うことにより、純度 98.0% の CCT を 911 kg 得た（収率 74%）。

【産業上の利用可能性】**【0026】**

本発明の精製方法によれば、簡便な設備で、作業操作性の良好な条件で、かつ短時間で、高純度の 2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールを高収率で取得できるので、本発明の精製方法は工業的に極めて有用なものである。

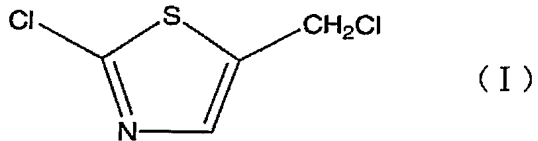
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的实施に適した、2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの新規精製方法を提供することにある。

【解決手段】 式(I)；

【化1】



で表される 2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製する方法であって、該蒸留に先立ち該粗生成物を低級アルコールで処理することを特徴とする精製方法。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 T40J1347
【提出日】 平成16年11月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004- 81810
【承継人】
 【識別番号】 502433575
 【氏名又は名称】 住化武田農薬株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100077012
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩谷 龍
【譲渡人】
 【識別番号】 000222554
 【氏名又は名称】 東洋化成工業株式会社
【譲渡人代理人】
 【識別番号】 100077012
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩谷 龍
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066372
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 0300227
 【物件名】 委任状 1
 【援用の表示】 平成16年3月22日付の特許願に添付の委任状を援用する。
 【物件名】 譲渡証書 1
 【提出物件の特記事項】 同日に補充する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-081810
受付番号	50401959720
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成16年12月24日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】

502433575

【住所又は居所】

東京都中央区新川一丁目16番3号

【氏名又は名称】

住化武田農薬株式会社

【承継人代理人】

申請人

【識別番号】

100077012

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島2丁目1番27号 桜橋千

代田ビル5階 岩谷国際特許事務所

【氏名又は名称】

岩谷 龍

【譲渡人】

【識別番号】

000222554

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

【氏名又は名称】

東洋化成工業株式会社

【譲渡人代理人】

【識別番号】

100077012

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島2丁目1番27号 桜橋千

代田ビル5階 岩谷国際特許事務所

【氏名又は名称】

岩谷 龍

特願 2 0 0 4 - 0 8 1 8 1 0

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 2 5 5 4]

1. 変成年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

東洋化成工業株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 8 1 8 1 0

ページ : 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 4 3 3 5 7 5]

1. 変 更 年 月 日

2 0 0 3 年 1 2 月 8 日

[変 更 理 由]

住 所 変 更

住 所

東京都中央区新川一丁目 1 6 番 3 号

氏 名

住化武田農薬株式会社